

PAT-NO: JP355012672A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55012672 A

TITLE: BUTTON TYPE AIR CELL

PUBN-DATE: January 29, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIDA, KAZUMASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP53085740

APPL-DATE: July 14, 1978

INT-CL (IPC): H01M012/06, H01M004/90

US-CL-CURRENT: 429/27

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve long term storability by employing an air electrode where powder or granular active carbon and metallic chelete compound are coexisted and gel elctrolyte having viscosity.

CONSTITUTION: Active carbon is immersed sufficiently in a solution where 2g of cobalt phthalocyanine is dissolved into 300g of quinoline through gas absorption method while using powder or granular active carbon having superficial area of approx. 800m²/g then it is depressure dried under 100°C in liquid state to evaporate quinolin and to deposit cobalt phtalocyanine into active carbon then it is taken up and dried. Said process is repeated several time and approx. 5 wt% of cobalt phthalocyanine is deposited for active carbon then mixed with 3 wt% of Thephlone fine powder and held between stainless net, then pressurized to make thin board and water-rejective procession of Tephphone is performed to provide air electrode 3. While caustic alkaline gel eletrolyte of 10000 centi poise viscosity is impregnated into electrolyte holding layer 6.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1980-17556C

DERWENT-WEEK: 200391

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Button type air cell - comprising air electrode of granular or powdery carbon contg. metallic chelate cpd. and binder, and electrolyte gel

PATENT-ASSIGNEE: RAY-O-VAC[RAYN]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0085740 (July 14, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 55012672 A	January 29, 1980	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01M004/90, H01M012/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55012672A

BASIC-ABSTRACT:

Cell comprises an air electrode consisting of granular or powdery active C contg. metallic chelate cpd. (I) and liq. resistant binder, and gel electrolyte. (I) comprises a cpd. having a porphyrine or porphyrin ring obtd. by combining with ≥ 1 of Co, Fe, Ni and Mn, e.g. Co cobalt phthalocyanine, Co tetramethoxy phenyl porphyrin or Co tetraphenyl porphyrin.

Viscosity of the gel electrolyte is 200-20000 cP. Active C contg. (I) is heat treated at 150-1300 degrees C to increase oxygen redn. ability.

Cell exhibits good stable discharge characteristics at a small discharge current.

TITLE-TERMS: BUTTON TYPE AIR CELL COMPRISE AIR ELECTRODE GRANULE POWDER CARBON

CONTAIN METALLIC CHELATE COMPOUND BIND ELECTROLYTIC GEL

DERWENT-CLASS: E12 L03 X16

CPI-CODES: E05-L02; E05-L03A; E31-D; E31-N04; L03-E; L03-E01B2;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C810 C106 Q334 Q451 Q454 M782 R032 R035 R036 M411
M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

M123 M113 M129 M119 M139 M149 M283 M210 M211 M231
M270 M311 M320 M280 A425 A960 C710 A400 A426 A427
A429 E350 G100 M533 M531 H541 H543 M630 M511 M520
M540 Q334 Q451 Q454 M782 Q504 R032 R035 R036 M411
M902

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

C810 C108 C550 N160 Q334 Q451 Q454 M740 M750 M411
M902

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A400 A421 A425 A426 A427 A429 A960 A990 C710 D000
D011 D012 D013 D014 D015 D016 D021 D022 D023 D024
D025 D026 D030 E350 G000 G001 G010 G011 G012 G013
G014 G015 G016 G017 G018 G019 G100 H541 H543 M113
M119 M123 M129 M139 M149 M210 M211 M231 M270 M280
M283 M311 M320 M411 M511 M520 M531 M533 M540 M630
M782 M903 Q334 Q451 Q454 Q504 R032 R035 R036

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—12672

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 12/06
4/90

識別記号 庁内整理番号
7268—5H
7268—5H

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ボタン型空気電池

10号東芝レイ・オ・バック株式
会社内

⑮ 特 願 昭53—85740

⑯ 出 願 人 東芝レイ・オ・バック株式会社
東京都品川区南品川3丁目4番
10号

⑰ 出 願 昭53(1978)7月14日

⑱ 発 明 者 吉田和正

東京都品川区南品川3丁目4番

明 細 書

1. 発明の名称 ボタン型空気電池

2. 特許請求の範囲

(1) 金属キレート化合物が共存されている粉末状
あるいは粒状の活性炭に耐液性バインダーを添
加してなる空気極と、粘性を有するゲル状電解
液とを有するボタン型空気電池。

(2) 炭金属キレート化合物が、コバルト・フタロ
ンアニン、コバルト・テトラ・メトキシ・フェ
ニル・ホーピン、コバルト・テトラ・フェニル
ホーピン等のコバルト、鉄、ニッケル、マンガ
ンのうちの1種の金属と化合したホーフィラジ
ン環を有するキレート化合物であることを特徴
とした特許請求の範囲第1項記載のボタン型空
気電池。

(3) 炭金属キレート化合物が共存されている活性
炭が、温度150℃～1300℃の範囲の加熱処理
されていることを特徴とした特許請求の範囲第
1項または第2項記載のボタン型空気電池。

(4) 炭ゲル状電解液の粘度が、200～20000セン

チポイズであることを特徴とした特許請求の範
囲第1項、第2項または第3項記載のボタン型
空気電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明はボタン型空気電池の空気極の改良に関
し、電池の貯蔵性能を向上させることを目的と
したものである。

従来の空気電池は、粉末状活性炭または粒状活
性炭にテフロン粉等の撥水性バインダーを混入せ
しめ、その混合体をニッケルネット等の導電体に
薄板状に加圧成形した空気極を用いていた。

上記従来電池の欠点は、長期貯蔵中あるいは微
弱電流での放電中に電解液が毛管現象により空気
極に浸透し、活性炭表面を厚く覆ってしまう空気
極との接触面積を大巾に減少させて酸素還元能力を
劣化せしめたり、貯蔵劣化の影響を受け放電作用
面積を減少させ放電電圧を低下せしめる等の欠点
があつた。

これを改良するために、銀、パラジウム、白金
等の触媒を添加混合して酸素還元能力を維持させ

たが、添加量が多くなり、高価なものになった。

本発明は粉状あるいは粒状の活性炭に金属キレート化合物を共存させた空気極と活性を有するゲル状電解液とを用い、安価で、長期貯蔵ならびに、微弱電流による長期放電において良好な特性を有する空気電池を得ることを目的としたものである。

以下に本発明の実施例を図面にもとずいて説明する。1は正極端子を兼ねる正極缶で底部に空気供給孔2を設けてあり、3は空気極で正極缶1の底部に接してステンレスネット等の導電性の多孔補強体4で両側面が補強され、ガスケット5で周辺部を圧接固定している。6は粘度10000センチポイズの苛性アルカリのゲル状電解液を含浸している電解液保持層で、保持性、耐久性に優れた不織布または多孔体であり、負極体7と空気極3との間に介在せしめている。8は負極端子を兼ねる負極缶ガスケット5を介して正極缶1の開口部を2重折曲して電池を封口している。

上記空気極3は、ガス吸着法による表面積約800m²/gの粉末状あるいは粒状の活性炭を用い、

コバルトフタロシアニン2gをキノリン300gに溶解した溶液に活性炭を充分浸漬したのち、保液状態のまま100℃で減圧乾燥しキノリンを蒸発させコバルトフタロシアニンを活性炭から活性炭に析出させ、引上げ乾燥させる。この操作を必要回数繰り返して行ない、活性炭に対し約5重量のコバルトフタロシアニンを析出共存せしめ、3重量のテフロン炭粉末と混合しステンレスネット¹炭着¹加入して加圧圧着し薄板状とし、テフロン¹のエマルジョンで撥水処理して空気極3を形成したものである。

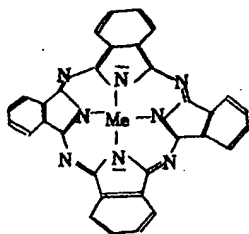
本発明の空気極の触媒として、キレート体の種々の金属化合物を検討した結果、キレート体と化合する金属はコバルトの他に、鉄、ニッケル、マンガンが効果があることが明らかとなった。

また、本発明に用いる金属キレート化合物は銀、パラジウム、白金等の有限資源である貴金属触媒と異なり、ピロールO、H₂Nの誘導体等の酸化重合反応によつて合成化学的に合成し易いため、非常に安価に入手できるものである。

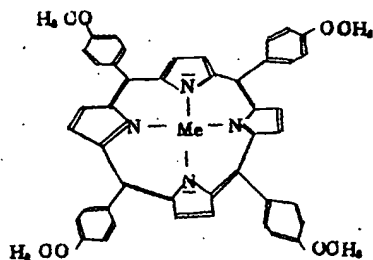
本発明のボタン型空気電池に用いる触媒の金属キレート化合物は種々有効で、例えば、

Me-フタロシアニン (Me-phthalocyanine)

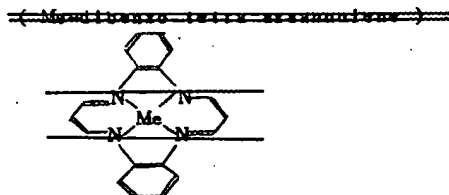
Me: 金属



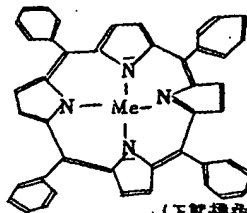
メタル-テトラ・メトキシフェニル・ポーリン
(Me-tetra(P-methoxy phenyl) porphrin)



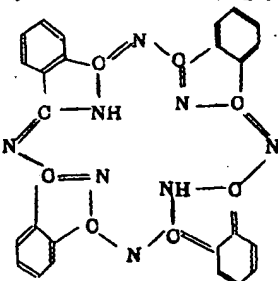
メタル-テトラ・フェニル・ポーリン



メタル-テトラ・フェニル・ポーリン
(Me-tetra phenyl porphrin)



等のポーヒラジン環を、
(下記構造式)あるいはポーヒラジン環



ポーヒラジン
(Porphyrazine) 環

基体に有する金属（Co, Fe, Ni, Mn）化合物を、活性炭に共存させることにより、安価で顕著な酸素還元能力を持つ空気極を得ることができる。また、金属キレート化合物を活性炭に含浸させる溶媒として、ジメチルアミドの他に、濃硫酸、キノリン、ジオキサソ、ピリジン、 α -クロロナフタリン等を用いることができる。

また、活性炭に金属キレート化合物を共存させたのち、電気炉で加熱処理をし、テフロンエマルジョンにて処理したものをステンレスネットで両側より挟持して空気極を形成し、その性能を評価したところ、特に150℃～1300℃の間で加熱処理を行なったものが優れた酸素還元能力を示し、加熱処理によつて溶媒の金属キレート化合物が高共価結合に変化し活性度が安定持続するものである。例えばコバルト：テトラ・メトキシ・ホーピン $C_{61}H_{42}O_6N_4Co$ は $C_{47}H_{22}O_6N_4Co$ に加熱により変化するため、O-H原子が減少し、二重三重結合の数が多くなり安定した金属キレート化合物となる。しかし、150℃以下では重合が進まないためあま

り効果が認められず、1300℃以上では金属キレート化合物が熱により著しく昇華するため、期待する効果は得られなかつた。なお、加熱処理の雰囲気は酸素あるいはアルゴン等の不活性ガスまたは真空中が効果があつた。

また、本発明は活性炭表面を浸水処理するとともに電解液に粘度を付与し、浸透力と表面張力によるぬれにより、活性炭表面に電解液の極く薄い層を形成せしめ、酸素還元能力を高く維持し、その上放電作用面積を広く確保できるため、小型、超薄型のボタン型1次電池で高性能を得られるものである。

さらに、電解液の粘度は200～20000センチポイズの範囲が有効であり、粘度200センチポイズ以下の場合には電解液が活性炭の表面を毛管現象で厚く覆つてしまい空気と接触する面積が大巾に減少し、酸素還元能力が極端に劣化し、粘度20000センチポイズ以上の場合には粘度が高く電解液が固定化し、活性炭の表面に薄膜が形成されず、放電作用面積が得られないため電池の放電性能が低下

する。

次に、本発明による金属キレート化合物が共存されている粒状の活性炭からなる空気極と10000センチポイズの粘度の電解液を用いた直径11.5mm、高さ5.2mmの大きさのボタン型空気電池の本発明品(A)と、従来の活性炭よりなる空気極を用いた同型空気電池の従来品(B)との各30個を、25℃中に貯蔵し、6ヶ月、12ヶ月、毎に各10個を1.5mA定電流で放電し、初期に対する放電容量の維持率を表1に示した。

表 1

貯蔵期間 (25℃)	放電容量の維持率 (%)	
	6ヶ月	12ヶ月
本発明品 (A)	100～ 98 (%)	98～ 90 (%)
従来品 (B)	80～ 60 (%)	10～ 0 (%)

また、0.1mAの微弱電流で長期間放電し、空気極の電気容量効率を亜鉛の利用効率から計算し

た結果を表2に示した。

表 2

	容量効率 (%)
本発明品 (A)	98 %
従来品 (B)	40 %

表1により本発明の空気電池は貯蔵性能が優れており、表2により微弱電流による長期放電においても充分耐えることがわかる。

以上のごとく、金属キレート化合物が共存されている粉末状あるいは粒状の活性炭に耐液性バインダーを添加してなる空気極と、粘性を有するゲル状電解液とを有する空気電池は、安価で、長期貯蔵および微弱電流による長期放電において良好な特性を有する等、その工業的価値は大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明による空気電池の一実施例の電池断面図である。

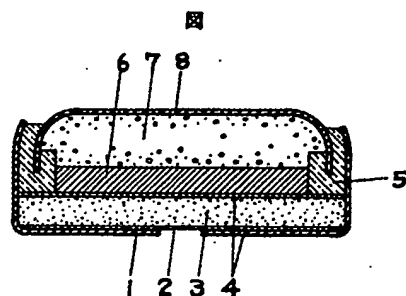
1 … 正 極 筒, 2 … 空気供給孔

- 3 ... 空 気 極 , 4 ... 多 孔 補 強 体
6 ... 電 解 液 保 持 層 , 7 ... 負 極 体

特許出願人の名称

東芝レイ・オ・パツク株式会社

代表者 大 泉 淳



DERWENT-ACC-NO: 1971-39999S

DERWENT-WEEK: 197123

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Chargeable battery with semi-solid electrol - yte

PATENT-ASSIGNEE: SHIN KOBE ELECTRIC MACHIN[SHI N]

PRIORITY-DATA: 1965JP-0024010 (April 22, 1965)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 71020629 B		N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01M000/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 71020629B

BASIC-ABSTRACT:

A suitable (non-)metallic substance is treated so that it can exist in mobile ion form in an organic micro- or macromolecular adhesive soln. or gel electrolyte having a viscosity ≥ 100 cP at normal temp. Electric conductors acting as electrodes are inserted into the soln.

When charging, active materials for the electrodes are precipitated and fixed on the conductors when discharging. The materials are dissolved and liberated in the electrolyte. Many active materials may be used. No gas is generated before charge is completed and, unlike lead storage batteries, overcharge is not required. Loss of power due to charge is very small. Specif. the electrode may be used for dry or layer built cells.

TITLE-TERMS: CHARGE BATTERY SEMI SOLID

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E03;